

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-153787

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 2 F 1/1333

G 0 2 F 1/1333

C 0 9 K 19/38

C 0 9 K 19/38

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-334973

(22) 出願日 平成9年(1997)11月19日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 二宮 正伸

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 山本 滋

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン  
テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 曳地 丈人

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン  
テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小田 富士雄 (外2名)

最終頁に続く

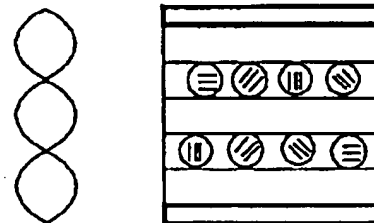
(54) 【発明の名称】 高分子分散型液晶素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 十分な反射率を有し、内部で周期的に屈折率  
が変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子及びそ  
の製造方法を提供することにある。

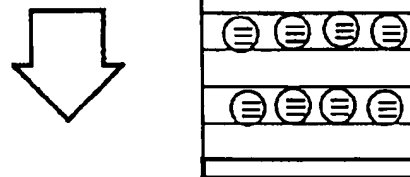
【解決手段】 光2量性構造を有する重合性化合物と  
低分子液晶を含有する重合性組成物にレーザー干渉光1  
1を照射して重合相分離させ、次いで、偏向光12を照  
射して、低分子液晶が配向した高分子分散型液晶素子を  
製造する。

レーザー干渉光照射 1 1



(a)

偏向光照射 1 2



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を重合相分離させることにより製造されることを特徴とする高分子分散型液晶素子。

【請求項2】 光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を重合相分離させ、次いで、偏向光を照射して高分子中の光2量化反応をさせて、低分子液晶を配向させることを特徴とする高分子分散型液晶素子の製造方法。

【請求項3】 光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物に、偏向光を照射して、重合相分離させると同時に光2量化させて、低分子液晶を配向させることを特徴とする高分子分散型液晶素子の製造方法。

【請求項4】 重合相分離をレーザー干渉光の照射により行なうことを特徴とする請求項2記載の高分子分散型液晶素子の製造方法。

【請求項5】 請求項2～4のいずれかに記載の製造方法により製造され、高分子分散型液晶素子内で低分子液晶が配向した構造を有することを特徴とする高分子分散型液晶素子。

【請求項6】 内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする請求項5記載の高分子分散型液晶素子。

【請求項7】 光2量化した高分子化合物と低分子液晶の複合構造で構成され、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子。

【請求項8】 光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物に、定在波を照射して重合相分離させることを特徴とする請求項7記載の高分子分散型液晶素子の製造方法。

【請求項9】 重合相分離させた後、偏向光を照射して層内の低分子液晶を配向させることを特徴とする請求項8記載の高分子分散型液晶素子の製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の製造方法により製造され、層内の低分子液晶が配向したことを特徴とする、光2量化した高分子化合物と低分子液晶の複合構造で構成され、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子。

【請求項11】 光2量化性構造を有する重合性化合物が、4-アクリロイルアミノフェニルスルホニルアジド、4-メタクロイルアミノフェニルスルホニルアジド、2-p-アジドベンゾイルプロピルアクリレート、2-p-アジドベンゾイルプロピルメタクリレート、シンナミルアクリレート、シンナミルメタクリレート、シンナモイロキシエチルアクリレート、シンナモイロキシエチルメタクリレート、シンナミリデンエチルアクリレート及びシンナミリデンエチルメタクリレートからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1、5～7及び10

のいずれかに記載の高分子分散型液晶素子。

【請求項12】 光2量化性構造を有する重合性化合物が、シンナミルアクリレート、シンナミルメタクリレート及びシンナモイロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする請求項11記載の高分子分散型液晶素子。

【請求項13】 低分子液晶が、高分子化合物中において、互いに独立して分散することを特徴とする請求項1、5～7及び10～12のいずれかに記載の高分子分散型液晶素子。

【請求項14】 請求項7記載の高分子分散型液晶素子の製造方法であって、(a)光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を基板上に塗布する工程、(b)該重合性組成物を重合相分離させて、高分子分散型液晶層を作製する工程、(c)該高分子分散型液晶層に偏向光を照射して、低分子液晶を配向させる工程、(d)低分子液晶が配向した該高分子分散型液晶層上に、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を塗布する工程、(e)該重合性組成物を重合相分離させて、高分子分散型液晶層を作製する工程、及び(f)該高分子分散型液晶層に、上記(c)で用いた偏向光に対して垂直な振動方向を有する偏向光を照射して、低分子液晶を配向させる工程を含み、上記(a)～(f)の工程を順次繰り返すことを特徴とする製造方法。

【請求項15】 請求項7記載の高分子分散型液晶素子の製造方法であって、(a)光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を基板上に塗布する工程、(b)該重合性組成物に偏向光を照射して、重合相分離させると同時に低分子液晶を配向させ、高分子分散型液晶層を作製する工程、(c)低分子液晶が配向した該高分子分散型液晶層上に、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を塗布する工程、及び(d)該重合性組成物に偏向光を照射して、重合相分離させると同時に低分子液晶を配向させて高分子分散型液晶を作製する工程を含み、上記(a)～(d)の工程を順次繰り返すことを特徴とする製造方法。

【請求項16】 光2量化性構造を有する重合性化合物が、4-アクリロイルアミノフェニルスルホニルアジド、4-メタクロイルアミノフェニルスルホニルアジド、2-p-アジドベンゾイルプロピルアクリレート、2-p-アジドベンゾイルプロピルメタクリレート、シンナミルアクリレート、シンナミルメタクリレート、シンナモイロキシエチルアクリレート、シンナモイロキシエチルメタクリレート、シンナミリデンエチルアクリレート及びシンナミリデンエチルメタクリレートからなる群から選ばれることを特徴とする請求項2～4、8、9、14及び15のいずれかに記載の高分子分散型液晶素子の製造方法。

【請求項17】 光2量性構造を有する重合性化合物が、シンナミルアクリレート、シンナミルメタクリレート及びシンナモイロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする請求項16記載の高分子分散型液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電場や磁場等の印加によって反射率や透過率を制御することが可能な高分子分散型液晶素子およびその製造方法に関するものである。本発明により製造された高分子分散液晶素子は、ディスプレイ、調光素子、光変調素子等の光学素子として応用可能である。

【0002】

【従来の技術】表示用素子および調光素子として、図1に示すような3次元構造のポリマーの空隙中に液晶を分散させた高分子分散型液晶(PDLC)が研究されている。PDLCは、電圧が印加されない状態では、空隙中の液晶の屈折率とポリマーの屈折率の差により界面で入射光が屈折し、膜全体では多数のドロブレットを通過することになり、散乱状態となる(図1a)。また、電圧が印加されると、液晶は基板と垂直に配向し、長軸方向の屈折率とポリマーの屈折率を一致させることにより透明となる(図1b)。このPDLCの技術は偏光板が不要であり、プロジェクタライトバルブへの応用が検討され、明るい表示が期待されている。

【0003】これらの3次元ポリマーの構造は、液晶が分布する空隙が互いに独立に存在したものや、連続的に分布したものがある。このような高分子分散型液晶の製造方法としては、大きく分けて下記の3方法が提案されている。

【0004】第1に、液晶をランダムに配向させることができる多孔質ポリマーに液晶を含浸させる方法。第2に、溶媒中でポリマーと液晶を混合して乳化させた後、溶媒を蒸発させることにより、ポリマーを硬化させる方法。第3に、モノマーやオリゴマーまたはそれらの混合物と液晶を混合した重合性組成物を、熱又は紫外線の照射などの手段を用いて重合させる過程を通して、重合したポリマーと液晶を相分離させる方法。

【0005】また、この高分子分散型液晶の応用として、SPIE. 1080, 83, (1989)に、内部で周期的に屈折率に変化する高分子分散型液晶素子が開示されている。具体的には図2のように、高分子層と高分子分散型液晶層が交互に積層した構造を作製することにより、屈折率が周期的に変化する層構造を実現したものである。この場合、電圧が印加されない状態では、高分子分散型液晶層と高分子層の周期的な屈折率差に起因した、干渉フィルタの原理による反射光を生じる(図2a)。また、電圧が印加されると、高分子分散型液晶層と高分子層の屈折率が一致して透明となる(図2b)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】図2に示すように、従来の、内部で周期的に屈折率に変化する高分子分散型液晶素子では、高分子分散型液晶層中のドロブレット内の低分子液晶の配向は、高分子分散型液晶層全体ではランダムとなる。従って、高分子分散型液晶層の屈折率は、ドロブレットの一次近似された屈折率  $(n_o + 2n_e)/3$ 、高分子分散型液晶層中の高分子の屈折率の値  $(n_p)$  は略  $n_o$ 、高分子分散型液晶層中の低分子液晶の高分子に対する体積分率の値  $(v)$  から、 $\{n_o(3-v) + n_e\}/3$  という値に低下する。ここで、 $n_p$  はポリマーの屈折率、 $n_e$  は光の電場の振動方向が液晶分子の長軸と直交する場合の屈折率、 $n_o$  は光の電場の振動方向が液晶分子の長軸と平行な場合の屈折率を示す。このため、高分子分散型液晶層と高分子層との屈折率差が小さくなり、高い反射率が得られないという問題があった。よって、内部で周期的に屈折率に変化する高分子分散型液晶素子の反射率を高めるために、素子中の低分子液晶の配向を揃える技術が求められているが、そのような技術は未だ知られていない。

【0007】類似の技術として、PDLC中の初期状態におけるドロブレット内の低分子液晶の配向方向を制御する技術はいくつか提案されている。例えば、①USP 5,188,760には、液晶性高分子を用いたPDLCと配向膜との組合せによる配向制御技術が開示されている。この技術では、液晶性モノマーをPDLCの前駆体である重合性組成物に用い、それを配向膜付きセルに注入する。この状態でUVや熱を加えることにより、液晶性モノマーの重合体である液晶性高分子と低分子液晶が配向膜の方向に配向した状態で重合相分離を行ない、液晶性モノマー硬化後には、低分子液晶の配向が固定される。

【0008】また、②特開平5-281527には、PDLCと水平外部磁場や電場との組合せによる配向制御技術が開示されている。この技術では、重合性組成物を配向膜のないセルの内部に注入し、このセルに対して水平方向に外部磁場や電場を印加した状態でUVや熱を加えることにより、低分子液晶が外部磁場や電場の方向に配向した状態で重合相分離を行ない、重合性組成物硬化後に、低分子液晶の配向が固定される。

【0009】また、③Japan Display '92, 699には、PDLCと配向膜との組合せによる配向制御技術が開示されている。この技術では、PDLCの前駆体である重合性組成物を、液晶濃度が非常に高い液晶相となるように調製し、それを配向膜付きセルに注入する。この状態では、液晶相状態の重合性組成物は配向膜の方向に配向しているが、この状態にUVや熱を加えて、配向膜付きセルの内部で重合相分離させることにより、初期配向の状態を保ったまま低分子液晶の配向が固定される。

【0010】さらに、④Mol. Mat., 2, 295 (1993)に

は、光2量化性構造を有する高分子化合物を用いた配向制御技術が開示されている。この技術は、材料として光2量化性構造を有する高分子化合物を用いた含浸法で作製するものである。まず、乳化法で、光2量化性構造を有する高分子化合物と該高分子化合物の貧溶媒からなる複合膜を作製し、この複合膜から貧溶媒を抽出し、乾燥させて、光2量化性構造を有する高分子化合物からなる多孔質ポリマーを作製する。さらに、この多孔質ポリマーに低分子液晶を含浸させて、光2量化性構造を有する高分子化合物からなるPDLCを作製する。このPDLCに偏向光を照射して光2量化反応を起こさせる。この光2量化反応による高分子化合物の構造変化に伴い、低分子液晶は配向する。

【0011】しかしながら、このうち、①及び③の配向固定方法では、配向膜を用いなければならないために、図2のような複合構造を作製することができなかった。また、②の配向固定方法では、セルと平行に外部磁場や電場を印加しなければならないが、セルサイズが大きい場合は、セルの面内一面にわたって有効な外部磁場や電場を印加することが非常に困難であった。例えば、特開平5-281527には、外部電場を印加する場合は、外部電場の大きさが1kV/cm以上であることが必要であるとの記載がある。ここで、セルサイズが対角12インチであると仮定すると、印加電圧は約350kV以上必要となる計算になるが、このように大きな印加電圧は容易には実現できない。さらに、④は、材料として光2量化性構造を有する高分子化合物を用いるため、含浸法でしか作製できない。また、④で得られる膜は、液晶を浸透させるために、全ての空隙が膜表面と繋がっている必要がある。独立した空隙は水の残存または、気泡となり、特性の信頼性に影響を与えるので、望ましくない。また、膜が柔軟性を有するために、水の除去と液晶の含浸工程において膜が変形しやすく、対抗基板を張り合わせる際に、膜厚を制御するのが困難である。さらに、④の方法では、図3に示す周期構造のような複合構造を作製することが不可能である。このように、従来の液晶配向方法はいずれも問題点を有しており、十分な反射率を有し、内部で周期的に屈折率が変化する高分子分散型液晶素子は未だ得られていない。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の従来技術の課題を解決する手段として、下記的手段を見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を重合相分離させることにより製造されることを特徴とする高分子分散型液晶素子である。本発明はまた、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を重合相分離させ、次いで、偏向光を照射して高分子中の光2量化反応をさせて、低分子液晶を配向させることを特徴とする高分子分散型液晶

素子の製造方法である。

【0013】本発明はまた、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物に、偏向光を照射して、重合相分離させると同時に光2量化させて、低分子液晶を配向させることを特徴とする高分子分散型液晶素子の製造方法である。本発明はまた、前記製造方法により製造され、高分子分散型液晶素子内で低分子液晶が配向した構造を有し、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする高分子分散型液晶素子である。本発明はまた、光2量化した高分子化合物と低分子液晶の複合構造で構成され、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子である。

【0014】本発明はまた、(a)光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を基板上に塗布する工程、(b)該重合性組成物を重合相分離させて、高分子分散型液晶層を作製する工程、

(c)該高分子分散型液晶層に偏向光を照射して、低分子液晶を配向させる工程、(d)低分子液晶が配向した該高分子分散型液晶層上に、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を塗布する工程、(e)該重合性組成物を重合相分離させて、高分子分散型液晶層を作製する工程、及び(f)該高分子分散型液晶層に、上記(c)で用いた偏向光に対して垂直な振動方向を有する偏向光を照射して、低分子液晶を配向させる工程を含み、上記(a)～(f)の工程を順次繰り返すことを特徴とする、前記の内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子の製造方法である。

【0015】本発明はまた、(a)光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を基板上に塗布する工程、(b)該重合性組成物に偏向光を照射して、重合相分離させると同時に低分子液晶を配向させ、高分子分散型液晶層を作製する工程、(c)低分子液晶が配向した該高分子分散型液晶層上に、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を塗布する工程、及び(d)該重合性組成物に偏向光を照射して、重合相分離させると同時に低分子液晶を配向させて高分子分散型液晶を作製する工程を含み、上記(a)～(d)の工程を順次繰り返すことを特徴とする、前記の内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子の製造方法である。以下、本発明について詳しく説明する。

【0016】

【発明の実施の形態】最初に、本発明の高分子分散型液晶素子の製造方法を、好適具体例に基づいて説明する。本発明の高分子分散型液晶素子は、光2量化性構造を有する重合性化合物、低分子液晶及び重合性基の重合開始剤を混合して重合性組成物を調液し、セルに注入する。このセルに、レーザー干渉光を照射すると、レーザー干

渉光の振幅の大きな領域では重合性化合物の硬化が起こり、屈折率の低い高分子層が形成される。また、レーザー干渉光の振幅の小さな領域では重合相分離が起こり、屈折率の高い高分子分散型液晶層が形成される。レーザー干渉光の振幅の大きな領域と小さな領域は、空間的に交互に繰り返すため、周期的に屈折率が変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子が作製される（図4 a）。

【0017】この高分子分散型液晶素子中の低分子液晶の配向は、上記のようにして製造した高分子分散型液晶素子（図4a）に、一様に偏向した光を照射することによって達成される（図4b）。偏向した光の波長は、光2量化性構造を有する高分子化合物の種類によって異なるが、例えば、シンナメート系化合物の場合は、250 nm～350 nmの光を用いることができる。偏向光の照射時間は、光の強度や、光2量化性構造の感度、照射雰囲気によっても異なるが、1分～120分程度の照射とすることが好ましい。

【0018】また、光2量化性構造を有する高分子化合物と重合性化合物の重合開始剤とが同時に感度を有する波長の偏向光を用いる場合は、重合相分離と低分子液晶の配向制御を同時に行うことができる。

【0019】次に、本発明の「内部で周期的に屈折率が変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子」の製造方法について説明する。本製造方法は、重合相分離と光2量化を用いた塗布積層方法によるものであるが、重合相分離と光2量化を順次起こさせ、それを繰り返す方法（図5）と、重合相分離と光2量化を同時に起こさせ、それを繰り返す方法（図6）がある。

【0020】最初に、重合相分離と光2量化を順次起こさせ、それを繰り返す方法について説明する。本方法は、図5に示すように、（a）光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を基板上に塗布する工程、（b）該重合性組成物に光や熱を加えて、重合相分離させて光2量化性構造を有する高分子化合物中に低分子液晶が分散した高分子分散型液晶層を作製する工程、（c）該高分子分散型液晶層に偏向光を照射して、光2量化性構造を有する高分子化合物に光2量化を起こさせ、高分子分散型液晶層中の低分子液晶を配向させる工程、（d）低分子液晶が配向した該高分子分散型液晶層上に、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を基板上に塗布する工程、（e）該重合性組成物に光や熱を加えて、重合相分離させて高分子分散型液晶層を作製する工程、（f）該高分子分散型液晶層に、（c）で用いた偏向光とは垂直な振動方向を有する偏向光を照射して、光2量化性構造を有する高分子化合物に光2量化を起こさせ、低分子液晶を配向させる工程からなり、この（a）～（f）の工程を順次繰り返すことにより、図5（g）に示すような「内部で周期的に屈折率が変化する層構造を

有する高分子分散型液晶素子」を製造することができ、尚、規則正しい層構造を得るために、定在波を照射することにより重合相分離を起こさせることが好ましい。

【0021】次に、重合相分離と光2量化を同時に起こさせ、それを繰り返す方法について説明する。本方法は、図6に示すように、（a）光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を基板上に塗布する工程、（b）該重合性組成物に偏向光を照射して、重合相分離と光2量化性構造を有する重合性化合物の光2量化を同時に起こさせ、低分子液晶が配向した高分子分散型液晶を作製する工程、（c）低分子液晶が配向した該高分子分散型液晶層上に、光2量化性構造を有する重合性化合物と低分子液晶を含有する重合性組成物を基板上に塗布する工程、（d）該重合性組成物に、（b）で用いた偏向光とは垂直な振動方向を有する偏向光を照射して、重合相分離と重合性化合物の光2量化を同時に起こさせ、低分子液晶が配向した高分子分散型液晶を作製する工程からなり、（a）～（d）の工程を順次繰り返すことにより、図6（e）のような「内部で周期的に屈折率が変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子」を製造することができ、尚、本方法においても、規則正しい層構造を得るために、定在波を照射することにより重合相分離を起こさせることが好ましい。

【0022】本発明において用いられる重合性組成物は、光2量化性構造を有する重合性化合物、低分子液晶化合物及び重合開始剤を含有する。本発明の「光2量化性構造を有する重合性化合物」は、光2量化性構造を有する化合物に、重合性基であるアクリロイル基やメタクロイル基を付与した化合物またはその誘導体であれば、特に限定されない。このような化合物またはその誘導体の例としては、4-アクリロイルアミノフェニルスルホンアジド、4-メタクロイルアミノフェニルスルホンアジド、2-p-アジドベンゾイルプロピルアクリレート、2-p-アジドベンゾイルプロピルメタクリレート、シンナミルアクリレート、シンナミルメタクリレート、シンナモイロキシエチルアクリレート、シンナモイロキシエチルメタクリレート、シンナミリデンエチルアクリレート、シンナミリデンエチルメタクリレート等を挙げることができる。これらの中でも、シンナミルアクリレート、シンナミルメタクリレート及びシンナモイロキシエチルメタクリレートは好適に用いることができる。これらの「光2量化性構造を有する重合性化合物」は、単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。また、「光2量化性構造を有する重合性化合物」は、それだけでも感光性を有するが、感光感度を増加させたり、感光波長を選択するためには、感光色素や増感剤等と併用することが好ましい。

【0023】また、高分子組成物中に含まれる低分子液

晶を構成する液晶化合物としては、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶及び強誘電性液晶等や、一般的に電界駆動型表示材料として使用されている種々の低分子液晶化合物を使用することができる。このような低分子液晶化合物の具体的な例としては、ビフェニル系、フェニルベンゾエート系、シクロヘキシルベンゼン系、アゾキシベンゼン系、アゾベンゼン系、ターフェニル系、ビフェニルベンゾエート系、シクロヘキシルビフェニル系、フェニルピリミジン系、シクロヘキシルピリミジン系等の各種低分子液晶化合物を挙げることができる。これらの低分子液晶化合物は、一般に使用されている低分子液晶材料と同様に、単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

【0024】また、本発明において使用される重合性組成物は、前記の「光2量性構造を有する重合性化合物」を必須の構成成分として含有するものであるが、それ以外の種々の重合性化合物を含有することができる。このような重合性化合物の例としては、例えば、アクリル酸アルキルエステル、アクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリルアミド、メタクリル酸ヒドロキシエステル、ビニルピロリドン、スチレン及びその誘導体、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ブタジエン、イソプレン、ビニルピリジン等の単官能および多官能モノマーを挙げることができる。

【0025】さらに、本発明の重合性組成物は、重合性化合物を重合させるための重合開始剤を含有する。重合開始剤は、内部で周期的に屈折率が変化する高分子分散型液晶素子を製造する際に用いる定在波の波長に感度を有する材料の中から選択することができる。本発明においては、例えば、N-フェニルグリシン、アゾイソブチロニトリル等を好適に用いることができる。

【0026】尚、本発明の高分子分散型液晶素子のデバイス形態としては、通常の液晶表示素子と同様に、2つの電極板からなるセルに挟まれた構造が好ましい。電極板としては、例えば、表面にITOを施したガラス基板やプラスチックフィルム、NESAガラス基板等の透明電極付基板を好適に用いることができる。

#### 【0027】

【作用】本発明の光2量性構造を有する高分子化合物と低分子液晶の複合構造で構成され、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子において、光2量性構造を有する高分子化合物に偏光が照射されると、光2量性構造を有する高分子化合物の光吸収係数の異方性から、偏光の振動方向と平行な方向に強い吸収を有する光2量性構造が効率よく反応し、該高分子分散型液晶素子中の高分子が光2量化する。そして、この光2量化は分子の構造変化を伴うが、特定の方向を向いた分子の構造変化に伴い、低分子液晶は特定の方向へ配向するようになる(図3)。その結果、従

来の高分子分散型液晶素子よりも光反射率の高い、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子の製造が可能となる。

#### 【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

##### 実施例1

2量性構造を有する重合性化合物として、シンナモイロキシエチルメタクリレートを合成した。合成したシンナモイロキシエチルメタクリレート0.08g、重合性化合物としてジペンタエリスルトールヘキサアクリレート(日本化薬社製)0.67g、重合性化合物の重合開始剤としてローズベンガル(日本化薬社製)3.5mgとN-フェニルグリシン(和光純薬社製)0.01g及び低分子液晶E7(メルク社製)0.2gを混合して、重合性組成物を調液した。次に、この重合性組成物を、透明電極(ITO)付き石英基板を対抗に張り合わせたセル(10 $\mu$ m)内に注入した。488nmのArイオン・レーザー光を2光束に分け、それぞれセルの裏表からセル表面に照射した。これら2光束はセル内で干渉光を形成した。このレーザー光を10分間照射した後、高圧水銀灯を光源とした偏向紫外線を60分間照射して、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した。

##### 【0029】実施例2

2量性構造を有する重合性化合物としてシンナミルメタクリレート(ポリサイエンス社製)0.05g、重合性化合物としてヘキサジオールジアクリレート(日本化薬社製)0.05g、重合性化合物の重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル(和光純薬社製)1.5mg及び低分子液晶E7(メルク社製)0.5gを混合し、重合性組成物を調液した。この重合性組成物を、透明電極(ITO)付き石英基板上に塗布し、高圧水銀灯を光源とした偏向紫外線を60分間照射し、重合相分離と光2量化を同時に行い、高分子分散型液晶層を製造した。

##### 【0030】実施例3

2量性構造を有する重合性化合物としてシンナミルメタクリレート(ポリサイエンス社製)0.05g、重合性化合物としてヘキサジオールジアクリレート(日本化薬社製)0.05g、重合性化合物の重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル(和光純薬社製)1.5mg及び低分子液晶E7(メルク社製)0.5gを混合し、重合性組成物を調液した。この重合性組成物を、透明電極(ITO)付き石英基板上に塗布し、70℃のオープンの中で24時間反応させて高分子分散型液晶層を作製した。この高分子分散型液晶層に、高圧水銀灯を光源とした偏向紫外線を60分間照射し、光2量化を行った。次に、この高分子分散型液晶層上に、前記重合性組成物を再び塗布し、70℃のオープンの中で24時間反応させて、高分子分散型液晶層を積層した。さらに、この高分

子分散型液晶層に、前回とは振動方向が垂直な偏向紫外線を60分間照射し、光2量化を行った。これらの工程を繰り返して、厚さ10 $\mu$ mの内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した。

#### 【0031】実施例4

2量化性構造を有する重合性化合物としてシンナミルメタクリレート（ポリサイエンス社製）0.05g、重合性化合物としてヘキサジオールジアクリレート（日本化薬社製）0.05g、重合性化合物の重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル（和光純薬社製）1.5mg及び低分子液晶E7（メルク社製）0.5gを混合し、重合性組成物を調液した。この重合性組成物を、透明電極（ITO）付き石英基板上に塗布し、高圧水銀灯を光源とした偏向紫外線を60分間照射し、重合相分離と光2量化を同時に行い、高分子分散型液晶層を作製した。次に、この高分子分散型液晶層上に、前記重合性組成物を再び塗布し、前回とは振動方向が垂直な偏向紫外線を高分子分散型液晶層に60分間照射し、重合相分離と光2量化を同時に行い、高分子分散型液晶層を積層した。これらの工程を繰り返して、厚さ10 $\mu$ mの内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した。

【0032】ここで、上記実施例1～4について簡単にまとめると、実施例1は、レーザー干渉光を用いて重合相分離を行った後、光2量化を行い、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した例である。実施例2は、重合相分離と光2量化を同時に行い、高分子分散型液晶層を製造した例である。実施例3は、重合相分離と光2量化を順次行う方法により、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した例である。さらに、実施例4は、重合相分離と光2量化を同時に行う方法によ

り、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した例である。

#### 【0033】比較例1

シンナモイロキシエチルメタクリレートを用いないこと以外は、実施例1と同様にして、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した。

#### 【0034】比較例2

無偏向紫外線を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、高分子分散型液晶素子層を製造した。

#### 【0035】比較例3

シンナミルメタクリレートを用いないこと以外は、実施例3と同様にして、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した。

#### 【0036】比較例4

シンナミルメタクリレートを用いないこと以外は、実施例4と同様にして、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子を製造した。

#### 【0037】試験例1（反射率の評価）

実施例1、3、4及び比較例1、3、4において製造した各高分子分散型液晶素子を評価試料とし、反射率を以下の方法により評価した。

（反射率評価方法）評価試料の反射率を、図7に示すゴニオメーターヘッドを用いた $\Theta$ -2 $\Theta$ 光学系、白色光源及びスペクトロメーターを組み合わせた評価装置により評価した。

（反射率の評価結果）高分子分散型液晶素子の反射率評価の目安として、反射率30%以下を $\times$ 、30%～50%を $\Delta$ 、50%～70%を $\bigcirc$ 、70%以上を $\odot$ とした。結果を表1に示す。結果を表1に示す。

#### 【0038】

【表1】

表1 反射率の評価結果

	実施例1	実施例3	実施例4	比較例1	比較例3	比較例4
反射率(%)	72	78	88	48	42	40
評価	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$

【0039】表1から明らかであるように、実施例1、3、4の評価試料は、比較例1、3、4の評価試料と比べて、反射率が著しく高い。

#### 【0040】試験例2（配向特性の評価）

実施例2及び比較例2において製造した各高分子分散型液晶素子を評価試料とし、配向特性を以下の方法により評価した。

（配向特性評価方法）偏光顕微鏡において、ポラライザーとアナライザーを平行（クロスニコル状態）に設置

し、評価試料に対して白色光（入射光）を垂直に照射した。評価試料を入射光に対して垂直な面内で回転させ、試料からの透過光強度をフォトダイオードで検出し、透過光強度の角度依存性を調べた。

（配向特性の評価結果）配向特性の評価結果を図8に示す。図8の（A）と（B）は、それぞれ実施例2と比較例2の結果である。図8（A）では、液晶が配向して高分子分散型液晶素子が光学的異方性を有しているのに対し、図8（B）では、光学的異方性がないことが解る。

この結果から、本発明の高分子分散型液晶素子は、素子中の低分子液晶が配向し、素子として光学的に異方性を有することが明らかとなった。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明によれば、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子中の低分子液晶の配向制御が可能となる。また、本発明の方法によれば、従来の高分子分散型液晶素子に比べて、光反射率が高く、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来の高分子分散型液晶の模式図である。

(a)は電圧非印加の状態を、(b)は電圧印加の状態を示す。

【図2】従来の、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子の模式図である。

(a)は電圧非印加の状態を、(b)は電圧印加の状態を示す。

【図3】本発明の高分子分散型液晶素子の模式図である。(a)は電圧非印加の状態を、(b)は電圧印加の状態を示す。

【図4】本発明の、内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する高分子分散型液晶素子の製造方法の1つを示す図である。(a)はレーザー干渉光照射工程を、(b)は偏向光照射工程を示す。

【図5】本発明の、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子の製造方法の1つを示す図である。(a)～(f)は各工程を示し、

(g)は本製造方法により得られる本発明の高分子分散型液晶素子の構造を示す。

【図6】本発明の、内部で屈折率が周期的に変化する積層構造を有する高分子分散型液晶素子の製造方法の1つを示す図である。(a)～(d)は各工程を示し、

(e)は本製造方法により得られる本発明の高分子分散型液晶素子の構造を示す。

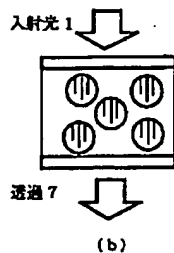
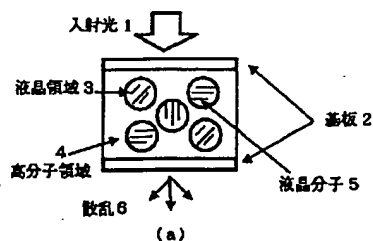
【図7】反射率評価に用いた光学系の配置を示す図である。

【図8】高分子分散型液晶素子の透過光強度の角度依存性を示すグラフである。(A)は実施例2の結果を、(B)は比較例2の結果を示す。

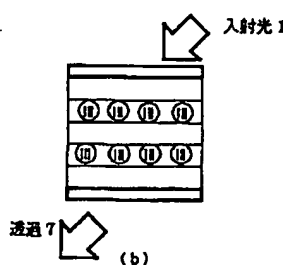
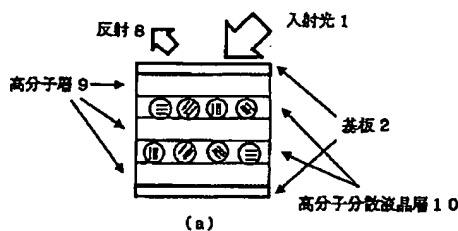
#### 【符号の説明】

- 1 入射光
- 2 基板
- 3 液晶領域
- 4 高分子領域
- 5 液晶分子
- 6 散乱
- 7 透過
- 8 反射
- 9 高分子層
- 10 高分子分散液晶層
- 11 レーザー干渉光照射
- 12 偏向光照射
- 13 スペクトロメーター
- 14 白色光源
- 15 評価試料

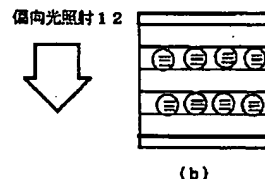
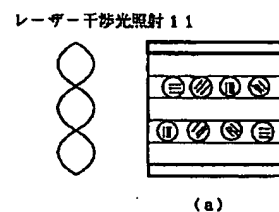
【図1】



【図2】

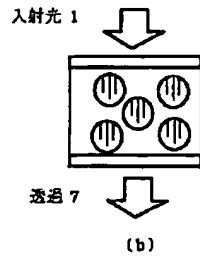
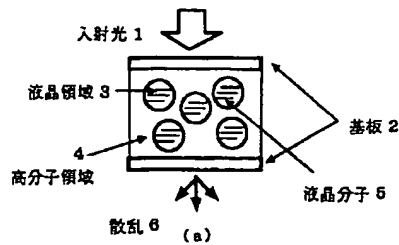


【図4】

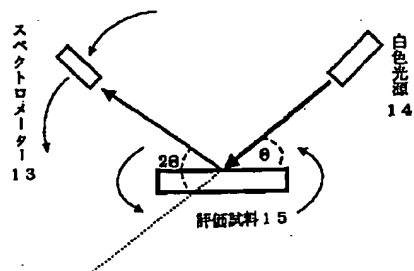




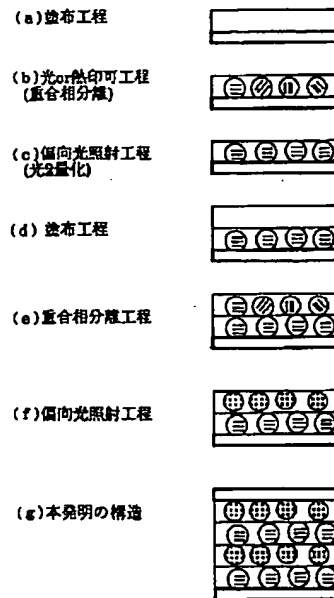
【図3】



【図7】

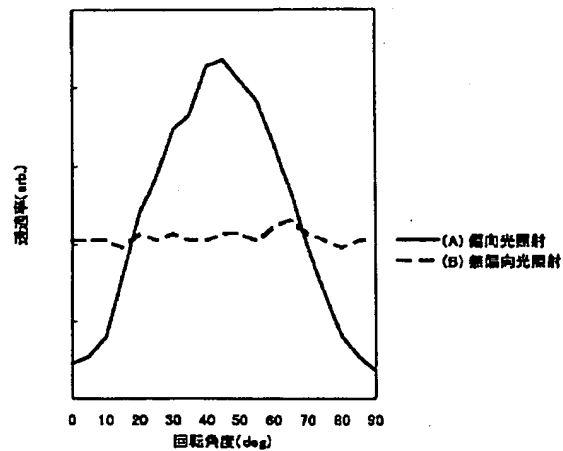
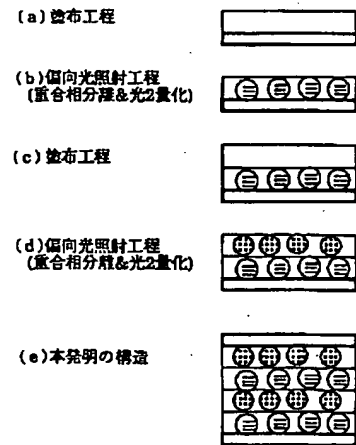


【図5】



【図8】

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 佐川 清水  
神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン  
テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 氷治 直樹  
神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン  
テクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
(72)発明者 鈴木 貞一  
神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン  
テクなかい 富士ゼロックス株式会社内